

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :
C05G 3/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22514

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00243

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1995 (20.02.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 05 393.2 21. Februar 1994 (21.02.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW
STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH [DE/DE];
Möllendorfer Strasse 13, D-06886 Lutherstadt Wittenberg
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRABARSE, Margrit
[DE/DE]; Trebsener Strasse 58, D-04687 Seelingstädt (DE).
LANG, Sieghard [DE/DE]; Am Wachtelbach 1, D-04441
Gunnendorf (DE). MICHEL, Hans-Jürgen [DE/DE]; Am
Schloßblick 34, D-04827 Machern (DE). WOZNIAK, Hart-
mut [DE/DE]; Am Wachtelbach 2, D-04451 Cunnersdorf
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SKW STICKSTOFFWERKE
PIESTERITZ GMBH; Möllendorfer Strasse 13, D-06886
Lutherstadt Wittenberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT,
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: COMBINATIONS OF ACTIVE SUBSTANCES FOR INHIBITING OR REGULATING NITRIFICATION OF AMMONIA-
CAL NITROGEN IN ARABLE LANDS OR SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN ZUR HEMMUNG BZW. REGELUNG DER NITRIFIKATION VON AMMONI-
UMSTICKSTOFF IN KULTURBÖDEN UND SUBSTRATEN

(57) Abstract

Nitrification inhibitors are characterised in that they contain as active substances a substituted pyrazole, its salts or metallic complexes, dicyanodiamide and one of the following compounds: ammonium thiosulfate, biguanide, ammonium thiocyanate. These agents are characterised by an increased effectiveness as compared to individual components or combinations of two components. They are consequently more environmentally friendly, less phytotoxic, more economic and produce less residues.

(57) Zusammenfassung

Es werden nitrifikationshemmende Mittel beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Wirkstoffkomponenten ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze bzw. Metall-Komplexe und Dicyandiamid und eine der folgenden Verbindungen enthalten: Ammoniumthiosulfat, Biguanid, Ammoniumrhodanid. Diese erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich gegenüber den Einzelkomponenten und den entsprechenden Zweierkombinationen durch eine erhöhte Wirksamkeit aus. Sie sind folglich hinsichtlich Ökologie, Phytotoxizität, Rückstandsverhalten und Ökonomie vorteilhafter.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden und Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden und Substraten.

Es ist bekannt, daß Ammoniumstickstoff im Boden rasch durch eine mikrobielle Oxidation über Nitrit zu Nitrat oxidiert wird.

Die Nitrat-Ionen können von den Sorptionsträgern des Bodens nicht sorptiv gebunden werden, so daß sie ausgewaschen werden können und damit zur Eutrophierung des Grund- und Oberflächenwassers führen.

Andererseits führen hohe Nitrit- und Nitratgehalte im Boden nicht selten zu einer toxikologisch bedenklichen Nitratanreicherung in Kulturpflanzen.

Außerdem treten vor allem unter anaeroben Bedingungen durch Denitrifikation (chemische und mikrobielle Reduktion des Nitrats) gasförmige N-Verluste auf, die vor allem in Form von Distickstoffoxid die Atmosphäre belasten.

Es ist weiterhin bekannt, daß die mikrobielle Oxidation durch geeignete chemische Verbindungen gehemmt werden kann.

So wurde vorgeschlagen, neben substituierten Pyrazolen (US 3494757, JP 7241181) und deren Salzen (US 3635690, JP 7247182, JP 7247183), Verbindungen wie Dicyandiamid (DE 2702284, DE 2714601), Guanylthioharnstoffe (JP 7301138), Nitrapyrin (US 3424754, SU 1085966) und Thiadiazole (JP 7310177, JP 7307054, JP 7204964) als Nitrifikationsinhibitoren anzuwenden.

Bekannt sind auch bereits Wirkstoffkombinationen zur Hemmung der Nitrifikation wie Pyrazole mit Dicyandiamid (DD 222471), Pyrazole mit Guanylthioharnstoff (DD 247894) und Dicyandiamid mit Ammoniumthiosulfat (DE 3714729).

Die Nachteile dieser bereits bekannten Verbindungen und Kombinationen sind sehr unterschiedlich. Bei einigen ist die Wirkung zu gering bzw. die praktisch erforderliche Dosis zu hoch, das bewirkt nicht selten Phytotoxizität an Kulturpflanzen und Rückstandsprobleme vor allem bei Kulturen mit kurzer Vegetationszeit. Häufig sind hohe Flüchtigkeit und ungünstiges Migrationsverhalten die Ursache für eine schlechte Wirkung und hohe Umweltbelastung.

Ziel dieser Erfindung war die Auffindung neuer Wirkstoffkombinationen, denen die oben angeführten Nachteile nicht anhaften.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen sollten vor allem wirksamer und kostengünstiger sein und durch eine gegenüber den einzelnen Wirkstoffkomponenten stark reduzierte Aufwandmenge zu einer günstigen Beeinflussung des Rückstandsverhaltens bzw. zur Ausschaltung von Phytotoxizitätseffekten führen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Wirkstoffkombinationen, die als Wirkstoffkomponenten mindestens

- a) ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe (P) und
- b) Dicyandiamid (DCD) und
- c) mindestens eine der folgenden Verbindungen (X) wie

Ammoniumthiosulfat

Biguanid

Ammoniumrhodanid

enthalten, bei der Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation in Kulturböden und Substraten durch gemeinsame Applikation starke synergistische Effekte entfalten und gegenüber den Kombinationen aus zwei Wirkstoffkomponenten einen deutlichen Wirkungsanstieg induzieren (siehe Tabelle 8), der im Ergebnis der damit möglichen verbesserten Stickstoffausnutzung des Düngemittelstickstoffs im Boden durch die Pflanzen auch zu einer erhöhten Biomasseproduktion führen kann.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen sind ökologisch vorteilhafter und kostengünstiger einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können in Mischungsverhältnissen bei Dicyandiamid : X zwischen 99:1...1:99 und bei (Dicyandiamid + X) : P von 75:1...1:1 angewendet werden.

Sie sind vorzugsweise in einer geeigneten Formulierung wie Lösung, Spritzpulver, Suspensions- oder Emulsionskonzentrat, sowohl allein als auch mit festen und flüssigen amid- und/oder ammoniumhaltigen mineralischen und organischen Düngern applikabel.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können vor, mit oder nach der Düngung zur Anwendung kommen und gegebenenfalls gemeinsam mit anderen Agrochemikalien wie Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, pflanzlichen Wachstumsregulatoren oder Bodenverbesserungsmitteln sowie in Kombination mit anderen agrotechnischen Maßnahmen appliziert werden.

Die Dosis ist vom Mischungsverhältnis abhängig und beträgt mindestens 1 kg Aktivsubstanz/ha bzw. bei einer gemeinsamen Applikation mit mineralischen Düngemitteln mindestens 0,5 % Aktivsubstanz bezogen auf den Gehalt an reduziertem Stickstoff.

Die nachstehenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie einzuschränken.

Beispiele

In Bodenmodellversuchen wurde die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen untersucht und mit den jeweiligen Zweierkombinationen verglichen.

Methode zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung

100 g lufttrockener, auf ≤ 2 mm abgesiebter Boden (sandiger Lehm; pH-Wert = 6,1; organische Substanz = 1,19 %; T-Wert = 5,0 mval/100 g Boden) wurden mit 10 mg Ammoniumsulfat-N und gegebenenfalls mit der entsprechenden Wirkstoffmenge innig vermischt, auf 50 % der maximalen Wasserkapazität eingestellt und anschließend in 250 ml Polyethylenflaschen überführt, die letztlich mit einer dünnen Polyethylenfolie verschlossen wurden.

Die Inkubation erfolgte in einem klimatisierten Dunkelraum bei $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$.

Zu jeder Probenahme (Zeitintervall = 7 d) entnahm man 5,75 g Boden (= 5 g lufttrockener Boden) und extrahierte ihn mit 50 ml 1 n KCl-Lösung (1 h Schütteln in einer Überkopfschüttelmaschine).

Nach entsprechender Aufbereitung des Extraktes wurde der Gehalt an $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ mittels Analysenautomat vom Typ ADM 300 bestimmt.

Die Berechnung der Hemmwirkung erfolgte mit nachstehender Gleichung.

$$\text{Hemmung in \%} = \frac{K - W}{K - B} \times 100$$

K = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger ohne Wirkstoff

W = Nitratgehalt der Bodenprobe mit N-Dünger und Wirkstoff

B = Nitratgehalt der Bodenprobe

Mischungsverhältnisse und Konzentrationen

Die Summe der Wirkstoffdosis betrug für die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination grundsätzlich 3 ppm.

Das Mischungsverhältnis von [DCD + X] : Pyrazolderivat wurde mit 25:1 konstant gehalten, während man das Verhältnis DCD : X mit 4:1; 3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3 und 1:4 variierte.

Daraus leiten sich auch die anteiligen Konzentrationen der Wirkstoffkomponenten ab.

Tabelle 1: Dreierkombination

Bezeichnung des Mischungsverhältnisses	Mischungsverhältnis DCD : X	Anteilige Konzentration in ppm			Summe der Konzentration in ppm
		DCD	X	P	
1	4 : 1	2,308	0,577	0,115	3
2	3 : 1	2,163	0,721	0,115	3
3	2 : 1	1,923	0,962	0,115	3
4	1 : 1	1,442	1,442	0,115	3
5	1 : 2	0,962	1,923	0,115	3
6	1 : 3	0,721	2,163	0,115	3
7	1 : 4	0,577	2,308	0,115	3

Tabelle 2: **Zweierkombination**

Bei den Zweierkombinationen wurde vergleichsweise nur das Mischungsverhältnis DCD : X = 1 : 1 einbezogen. Ansonsten entsprachen die Relationen denen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination.

Bezeichnung des Mischungsverhältnisses	Kombination	Anteilige Konzentration in ppm	Summe der Konzentration in ppm
4/1	DCD + X	1,442 + 1,442	2,884
4/2	DCD + P	1,442 + 0,115	1,557
4/3	X + P	1,442 + 0,115	1,557

Tabelle 3: **Geprüfte Wirkstoffe**

Wirkstoff	Abkürzung
Dicyandiamid	DCD
Guanylothioharnstoff	GTH
Thioharnstoff	TH
Ammoniumthiosulfat	ATS
Ammoniumrhodanid	AR
3-Methylpyrazol	MP
1-Guanyl-3-methylpyrazol x HNO ₃	GMP x NO ₃
Mangan-Methylpyrazolkomplex [Mn(MP) ₂ (H ₂ O)]Cl ₂	Mn/MP

Berechnung und Bewertung der Kombinationswirkung

Die Berechnung der Kombinationswirkung erfolgte nach COLBY (Weeds 15 (1967), 20-22).

Nach dieser Methode rechnet man mit den Komplementen der Wirkung (W').

$$W' = 100 - \text{Hemmwirkung in \% (W)}$$

Tabelle 2: **Zweierkombination**

Bei den Zweierkombinationen wurde vergleichsweise nur das Mischungsverhältnis DCD : X = 1 : 1 einbezogen. Ansonsten entsprachen die Relationen denen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination.

Bezeichnung des Mischungsverhältnisses	Kombination	Anteilige Konzentration in ppm	Summe der Konzentration in ppm
4/1	DCD + X	1,442 + 1,442	2,884
4/2	DCD + P	1,442 + 0,115	1,557
4/3	X + P	1,442 + 0,115	1,557

Tabelle 3: **Geprüfte Wirkstoffe**

Wirkstoff	Abkürzung
Dicyandiamid	DCD
Guanythioharnstoff	GTH
Thioharnstoff	TH
Ammoniumthiosulfat	ATS
Ammoniumrhodanid	AR
3-Methylpyrazol	MP
1-Guanyl-3-methylpyrazol x HNO ₃	GMP x NO ₃
Mangan-Methylpyrazolkomplex [Mn(MP) ₂ (H ₂ O)]Cl ₂	Mn/MP

Berechnung und Bewertung der Kombinationswirkung

Die **Berechnung** der Kombinationswirkung erfolgte nach COLBY (Weeds 15 (1967), 20-22). Nach dieser Methode rechnet man mit den Komplementen der Wirkung (W').

$$W' = 100 - \text{Hemmwirkung in \% (W)}$$

- 6 -

Das Komplement der theoretischen Hemmwirkung der Kombination bei additiver Wirkung (E) errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$E = \frac{x_1 \cdot y_1 \cdot z_1}{100^{n-1}}$$

- x_1 = W' der Substanz A mit der Dosis C_A
- y_1 = W' der Substanz B mit der Dosis C_B
- z_1 = W' der Substanz C mit der Dosis C_C
- n = Anzahl der Kombinationspartner
- E_R = W'_{real} der Kombination im Experiment

Die Kombinationseffekte sind wie folgt definiert:

- $E > E_R$ = Synergismus
- $E < E_R$ = Antagonismus
- $E = E_R$ = Additivwirkung

Zur übersichtlichen Quantifizierung der Kombinationswirkung wurden die Wirkungsfaktoren (WF) ermittelt.

$$WF = \frac{W_{\text{real}}}{W_{\text{theoretisch}}}$$

- $WF > 1$ = Synergismus
- $WF < 1$ = Antagonismus
- $WF = 1$ = Additivwirkung
- $W_{\text{real}} = 100 - E_R$
- $W_{\text{theoretisch}} = 100 - E$

Wirkung der Einzelkomponenten

Die Wirkung der Einzelkomponenten wurde mittels linearer Regression aus 4 Einzelwerten der im Experiment gefundenen Hemmwirkungen bestimmt.

Konzentrationsbereich der Wirkstoffe DCD und X: 0,5ppm...2,5 ppm

Konzentrationsbereich der untersuchten Pyrazole: 0,075 ppm...0,5 ppm

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Übersichtlichkeit wurden für die Einzelkomponenten nur die Regressionsgleichungen und die in der Berechnung verwendeten Regressionswerte angegeben.

Tabelle 4

Wirkstoff	Regressionsgleichung	
DCD		$y = 20,44 + 5,83x$
GTH		$y = -4,1 + 10x$
TH)	Wirkung am 28. Tag nach der
ATS)	Applikation in allen anteiligen
AR)	Konzentrationen = 0
MP		$y = 17,6 + 162,6x$
GMP x NO ₃		$y = 26,7 + 38,1x$
Mn/MP		$y = 17,7 + 81,7x$

Tabelle 5

Wirkstoff	Hemmung nach 28 Tagen in %							
	Konzentration in ppm							
	0,115	0,577	0,721	0,962	1,442	1,923	2,163	2,308
DCD	-	23,8	24,6	26,0	28,8	31,7	33,1	33,9
GTH	-	1,7	3,1	5,5	10,3	15,1	17,5	19,0
TH	-	0	0	0	0	0	0	0
ATS	-	0	0	0	0	0	0	0
AR	-	0	0	0	0	0	0	0
MP	36,3	-	-	-	-	-	-	-
GMP x NO ₃	31,1	-	-	-	-	-	-	-
Mn/MP	27,1	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 6: **Kombinationswirkung der Zweierkombinationen 28 Tage nach der Applikation**

Kombination	W_{real} % Hemmung	E	E_R	WF
DCD + GTH	39,2	63,9	60,8	1,09
DCD + TH	30,0	71,2	70,0	1,04
DCD + ATS	29,1	71,2	70,9	1,01
DCD + AR	26,4	71,2	73,6	0,92
DCD + MP	69,4	45,4	30,6	1,27
DCD + GMP x NO ₃	67,3	49,1	32,7	1,32
DCD + Mn/MP	62,4	51,9	37,6	1,30
GTH + MP	48,1	57,1	51,9	1,12
GTH + GMP x NO ₃	45,8	61,8	54,2	1,20
GTH + Mn/MP	37,9	65,4	62,1	1,10
TH + MP	31,9	63,7	68,1	0,88
ATS + MP	34,7	63,7	65,3	0,96
AR + MP	35,2	63,7	64,8	0,97

Tabelle 7: Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen

Kombination	Mischungs- verhältnis DCD:X	W _{real} % Hemmung	E	E _R	WF
DCD+GTH+MP	1	79,9	41,4	20,1	1,36
	2	84,3	41,3	15,7	1,44
	3	82,8	41,1	17,2	1,41
	4	92,1	40,7	7,9	1,55
	5	79,0	40,0	21,0	1,32
	6	78,6	39,6	21,4	1,30
	7	70,3	39,3	29,7	1,16
DCD+TH+MP	1	86,2	42,1	13,8	1,49
	2	85,0	42,6	15,0	1,48
	3	80,2	43,5	19,8	1,42
	4	78,0	45,4	22,0	1,43
	5	72,4	47,1	27,6	1,37
	6	67,9	48,0	32,1	1,31
	7	58,4	48,5	41,6	1,13
DCD+ATS+MP	1	95,6	42,1	4,4	1,65
	2	95,5	42,6	4,5	1,66
	3	95,5	43,5	4,5	1,69
	4	94,1	45,4	5,9	1,72
	5	90,9	47,1	9,1	1,72
	6	83,1	48,0	16,9	1,60
	7	72,2	48,5	27,8	1,40
DCD+AR+MP	1	86,5	42,1	13,5	1,49
	2	84,0	42,6	16,0	1,46
	3	84,5	43,5	15,5	1,50
	4	90,1	45,4	9,9	1,65
	5	72,6	47,1	27,4	1,37
	6	67,9	48,0	32,1	1,31
	7	49,2	48,5	50,8	0,96
DCD+GTH+ GMPxNO ₃	1	93,7	44,8	6,3	1,70
	2	90,3	44,7	9,7	1,63
	3	91,5	44,5	8,5	1,65
	4	97,0	44,0	3,0	2,20
	5	83,3	43,3	16,7	1,47
	6	79,8	42,9	20,2	1,40
	7	75,1	42,5	24,9	1,31

Tabelle 7: Fortsetzung

Kombination	Mischungs- verhältnis DCD:X	W_{real} % Hemmung	E	E_R	WF
DCD+GTH+ Mn/MP	1	82,4	47,4	17,6	1,57
	2	83,5	47,3	16,5	1,58
	3	78,2	47,1	21,8	1,48
	4	75,1	46,6	24,9	1,41
	5	70,0	45,8	30,0	1,29
	6	58,4	45,3	41,6	1,07
	7	50,3	45,0	49,7	0,91

Tabelle 8 dient dem Nachweis, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen in ihrer Wirksamkeit der Zweierkombination überlegen sind.

Tabelle 8: Vergleich der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel mit den entsprechenden Zweierkombinationen

Kombination	Mischungsverhältnis	WF
DCD + GTH + MP	4	1,55
DCD + GTH	4/1	1,09
DCD + MP	4/2	1,27
GTH + MP	4/3	1,12
DCD + TH + MP	4	1,43
DCD + TH	4/1	1,04
DCD + MP	4/2	1,27
TH + MP	4/3	0,88
DCD + ATS + MP	4	1,72
DCD + ATS	4/1	1,01
DCD + MP	4/2	1,27
ATS + MP	4/3	0,96
DCD + AR + MP	4	1,65
DCD + AR	4/1	0,92
DCD + MP	4/2	1,27
AR + MP	4/3	0,97

Tabelle 8: Fortsetzung

Kombination	Mischungsverhältnis	WF
DCD + GTH + $\text{GMP} \times \text{NO}_3$	4	2,20
DCD + GTH	4/1	1,08
DCD + $\text{GMP} \times \text{NO}_3$	4/2	1,32
GTH + $\text{GMP} \times \text{NO}_3$	4/3	1,20
DCD + GTH + Mn/MP	4	1,41
DCD + GTH	4/1	1,08
DCD + $\text{GMP} \times \text{NO}_3$	4/2	1,32
GTH + $\text{GMP} \times \text{NO}_3$	4/3	1,20

Patentansprüche

1. Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden und Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoffkomponenten
 - a) mindestens ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe (P) und
 - b) Dicyandiamid (DCD) und
 - c) mindestens eine der folgenden Verbindungen (X)

Ammoniumthiosulfat

Biguanid

Ammoniumrhodanid

enthalten, wobei das Mischungsverhältnis von DCD : X zwischen 99:1 und 1:99 liegt und von (DCD + X) : P 75:1 bis 1:1 beträgt.

2. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 als Lösung, Spritzpulver, Suspensions- oder Emulsionskonzentrat allein oder gemeinsam mit festen und flüssigen amid- und/oder ammoniumhaltigen mineralischen und organischen Düngern, wobei die Wirkstoffkombinationen vor, mit oder nach der Düngung gegebenenfalls gemeinsam mit anderen Agrochemikalien wie Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, pflanzlichen Wachstumsregulatoren oder Bodenverbesserungsmitteln sowie in Kombination mit anderen agrotechnischen Maßnahmen, mit einer Aufwandmenge von mindestens 1 kg/ha Aktivsubstanz bzw. bei gemeinsamer Ausbringung mit mineralischen Düngemitteln mit mindestens 0,5 % Aktivsubstanz, bezogen auf den Gehalt an reduzierten Stickstoff, appliziert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

DE 95/00243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C05G3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C05G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 289 757 (SKW TROTSBERG AKTIENGESELLSCHAFT) 9 November 1988 see claims 1-4,6,8 ----	1,2
Y	WO,A,93 21134 (WITTENBERG STICKSTOFF AG ;MICHEL HANS JUERGEN (DE); LANG SIEGHARD) 28 October 1993 see claims 1,2,4-6 see table 1 ----	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 86-029244 & DD,A,227 957 (VEB AGROCH PIESTERI) , 2 October 1985 cited in the application see abstract -----	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1995

Date of mailing of the international search report

13.06.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

tional Application No

T/DE 95/00243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-289757	09-11-88	DE-A- 3714729	10-11-88
		AU-B- 600120	02-08-90
		AU-A- 1463888	03-11-88
		JP-A- 63282184	18-11-88
		SU-A- 1650005	15-05-91
		US-A- 5261939	16-11-93
		ZA-A- 8802899	27-10-88
<hr/>			
WO-A-9321134	28-10-93	DE-A- 4211808	14-10-93
		EP-A- 0634992	25-01-95
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/DE 95/00243

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C05G3/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C05G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 289 757 (SKW TROTSBERG AKTIENGESELLSCHAFT) 9. November 1988 siehe Ansprüche 1-4,6,8 ---	1,2
Y	WO,A,93 21134 (WITTENBERG STICKSTOFF AG ;MICHEL HANS JUERGEN (DE); LANG SIEGHARD) 28. Oktober 1993 siehe Ansprüche 1,2,4-6 siehe Tabelle 1 ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8605 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 86-029244 & DD,A,227 957 (VEB AGROCH PIESTERI) , 2. Oktober 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.06.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

RODRIGUEZ FONTAO, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00243

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-289757	09-11-88	DE-A- 3714729	10-11-88
		AU-B- 600120	02-08-90
		AU-A- 1463888	03-11-88
		JP-A- 63282184	18-11-88
		SU-A- 1650005	15-05-91
		US-A- 5261939	16-11-93
		ZA-A- 8802899	27-10-88
<hr/>			
WO-A-9321134	28-10-93	DE-A- 4211808	14-10-93
		EP-A- 0634992	25-01-95
<hr/>			

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C05G 3/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22515
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00248		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1995 (20.02.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 05 392.4 21. Februar 1994 (21.02.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH [DE/DE]; Möllensdorfer Strasse 13, D-06886 Lutherstadt Wittenberg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRABARSE, Margrit [DE/DE]; Trebsener Strasse 58, D-04687 Seelingstädt (DE). LANG, Sieghard [DE/DE]; Am Wachtelbach 1, D-04451 Cunnersdorf (DE). MICHEL, Hans-Jürgen [DE/DE]; Am Schloßblick 34, D-04827 Machern (DE). WOZNIAK, Hartmut [DE/DE]; Am Wachtelbach 2, D-04451 Cunnersdorf (DE).			
(54) Title: COMBINATION OF ACTIVE SUBSTANCES FOR INHIBITING OR REGULATING NITRIFICATION			
(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATIONEN ZUR HEMMUNG BZW. REGELUNG DER NITRIFIKATION			
(57) Abstract			
<p>Nitrification inhibitors are characterised in that they contain as active substances 1H-1,2,4-triazole or substituted 1H-1,2,4-triazole, its salts or metallic complexes, and at least another compound such as a substituted pyrazole, its salts or metallic complexes, dicyanodiamide, guanylthiourea, thiourea, ammonium thiosulfate, ammonium thiocyanate. These agents have considerable synergistic effects and, compared with the individual compounds, are more effective and economic, and they may be used in reduced amounts.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es werden nitrifikationshemmende Mittel beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Wirkstoffkomponenten 1H-1,2,4-Triazol oder ein substituiertes 1H-1,2,4-Triazol bzw. deren Salze oder Metallkomplexe und mindestens eine weitere Verbindung wie ein substituiertes Pyrazol, dessen Salze oder Metallkomplexe, Dicyandiamid, Guanylthioharnstoff, Thioharnstoff, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumrhodanid enthalten. Diese erfindungsgemäßen Mittel weisen gegenüber den Einzelverbindungen erhebliche synergistische Effekte auf und sind somit hinsichtlich ihrer erhöhten Wirksamkeit, der reduzierten Aufwandmenge und ihrer Ökonomie vorteilhafter.</p>			